

61-40366, 100% pure, preparation of clathrate compound of dithionitrous acid and CYCLODEXTRIN, with formula, 100% pure, 5/200, 100% pure, 5/200

61-40366

L2: 38 of 42

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the titled clathrate compound exhibiting **low color fading with light and useful** as a solid **dye** q switch, etc., by contacting a dithiolate complex with cyclodextrin in the form of a solution.

CONSTITUTION: A dithiolate complex .open bracket.e.g. bis.open

61-40366

L2: 38 of 42

bracket.4-(dimethylamino)dithiobenzyl.close bracket. nickel(0).close bracket. is dissolved in a solvent (e.g. dichloroethane) which dissolves only dithiolate complex, and the solution is passed through a column packed with cyclodextrin, and thereafter, the cyclodextrin is taken out of the column and the solvent is distilled off from the mixture. As an alternative method, the above dithiolate complex solution is mixed with a dextrin solution (the solvent is the one dissolving only dextrin, e.g. water), and the solvent dissolving only dithiolate complex is removed from the mixture to obtain the objective compound. Each solution is preferably saturated solution.

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A)

昭61-40366

⑦ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 昭和61年(1986)2月26日

C 09 B 57/00
H 01 S 3/20

Z-8018-4H
6370-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑨ 発明の名称 ジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

⑩ 特 願 昭59-159131

⑪ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑫ 発 明 者 円 満 字 公 法 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑬ 発 明 者 山 口 裕 之 日立市森山町4丁目13番24号

⑭ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑮ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

明 細 書

1 発明の名称

ジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

2 特許請求の範囲

(1) ジチオラト錯体とシクロデキストリンとを、少なくともジチオラト錯体を溶液状態でシクロデキストリンと接触させることによつてジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物とすることを特徴とするジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(2) 接触が、シクロデキストリンをカラムに詰め、ジチオラト錯体のみを溶かす溶液にジチオラト錯体を溶かして該カラムに流し、その後シクロデキストリンをカラムから取り出して溶液を除去することにより行う特許請求の範囲第1項記載のジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(3) 接触が、ジチオラト錯体、シクロデキストリンの一方のみを溶かす溶液にそれぞれ溶かし、

得られたジチオラト錯体溶液とシクロデキストリン溶液とを混合し、攪拌しながらジチオラト錯体のみを溶かす溶液を除去することにより行う特許請求の範囲第1項記載のジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(4) ジチオラト錯体がビス(4-(ジメチルアミノ)ジチオペンシル)エチル(5)である特許請求の範囲第1項、第2項、又は第3項のいずれかに記載のジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(6) ジチオラト錯体のみを溶かす溶液がシクロヘキサンであり、シクロデキストリンのみを溶かす溶液が水である特許請求の範囲第1項又は第2項のいずれかに記載のジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

この発明はネオジムレーザよりジャイアントパルスを発振させる場合に用いる色素ロスイフタに使用するジチオラト錯体-シクロデキストリン包

複化合物の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

固体レーザは光の指向性の良さ、単色性、単位面積あたりのエネルギー密度の大きさなどの利点を持つため、最近レーザ増速器、レーザレーダ、色素レーザ励起光源、分光増光器、レーザ加工機等にその使用範囲を拡大している。固体レーザはヤセノンフラッシュランプ励起による通常発振においては、その出力は数本〜数百本のスパイクよりなる不規則な波形をしている。レーザ増速器、レーザレーダなどに用いるレーザ増振器は、一本の立ち上がりの速い、巾の狭い大きなピーク出力を生ずる必要がある。この目的で考えられたのがジャイアントパルス発振方式で、この方法を利用することによつて、レーザ発振の開始に必要な時間まで抑えて励起レベルに電子を多数押し上げた状態で発振させ、立ち上がりの速い巾の狭い大きなピーク出力のレーザ出力を生ぜしめることができる。このピーク出力を大きくしたパルスをジャイアントパルスという。このジャイアントパルス

方式にはレーザ発振を制御するQスイッチが用いられる。Qスイッチには能動的Qスイッチと受動的Qスイッチとがあり、前者には回転プリズム、ケルセルボックセルがあり、後者にはこの発明による色素Qスイッチの他、吸収増幅がある。

固体レーザのうちネオジウムレーザは1064nmと近赤外領域に発振波長を持ちルビーレーザと共に現在実用化されている固体レーザの中で重要な位置を占めている。

このネオジウムレーザの色素Qスイッチに用いられているジチオラト錯体系色素は極微量のラジカル発生剤（例えば過酸化水素、テトラヒト・フラン、ジクロロエタン等）の存在下においても光退色もしくは暗退色する。発振剤からラジカル発生剤を完全に除去することは困難で、レーザに共振する時にもれてくるフラッシュランプの光により空気中で光退色し、有効なパルス発振回数はおよそ1000回くらいである。また暗条件下でも、加速劣化試験よりの推定では品質保証年度である10年において約3.3年の寿命と推定された。更にプラズマ

プラズマ中にジチオラト錯体系色素を分散したプラスチックQスイッチにおいてはポリマー中の過酸化水素（重合開始剤として用いられている）を除去することは困難で、このようなプラスチックQスイッチ（ポリメタクリル酸ブチルを分散媒としたもの）の推定寿命は室温で0.1年である。さらにポリビニルアルコールを分散媒としたものでは、プラスチックQスイッチ作製途中でジチオラト錯体は完全に分解してしまう。

また、ジチオラト錯体は紫外線カットフィルターや農業用フィルムなどに使用する紫外線吸収剤としても使われている。これらの使用の際にも耐光性が問題となり、紫外線吸収剤などの添加を行なっていた。しかし、この方法も退色の原因は高分子中に含まれる過酸化水素によるものであったから、暗退色には有効でなかった。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤の中にはジチオラト錯体を還元して、退色させてしまう性質をもつものもある。

〔発明の概要〕

以上のような欠点を克服するために、本発明者

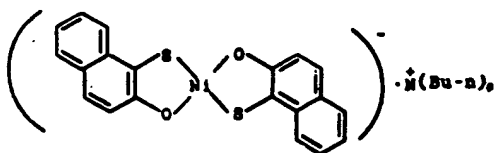
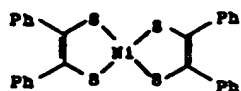
らはジチオラト錯体系色素とジクロロデkastリンとの包接化合物を使用することを知見し、本発明を完成するに至った。

すなわちこの発明は、ジチオラト錯体とジクロロデkastリンとを、少なくともジチオラト錯体を溶液状態でジクロロデkastリンと接触させることによつてジチオラト錯体-ジクロロデkastリン包接化合物（ジチオラト錯体とジクロロデkastリンの包接化合物）の製造方法である。

この発明において、少なくともジチオラト錯体を溶液状態でジクロロデkastリンと接触させる実施態様としては、任意の接触方法が行える。例えばジクロロデkastリンを固相としてカラムに詰め、ジチオラト錯体のみを溶かす溶液にジチオラト錯体を溶かして該カラムに流し、その後ジクロロデkastリンをカラムから取り出して溶液を除去することにより有利に接触が行える。また、ジチオラト錯体及びジクロロデkastリンの両者をそれぞれの一方のみを溶かす溶液に溶かし、得られたジチオラト錯体溶液とジクロロデkastリン溶液とを混合し、攪拌しながらジチオラト錯体のみを溶かす

部族を除去することにより行つてもよい。

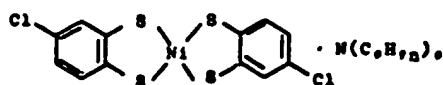
この発明の一実施例に用いられるジチオラト錯体としては、ビス(4-(ジメチルアミノ)ジチオベンジル)ニッケルの(以下SDMと略す)の他、ビス-(ジチオジアセチル)-白金、ビス-(ジチオジアセチル)-ニッケル、ビス-(4,6-ジメトキシジチオベンジル)-白金、ビス-(ジチオベンジル)-白金、および以下にあげる構造式のものが含まれる：



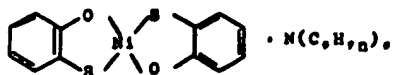
(三井東圧商品名、IRA-15)



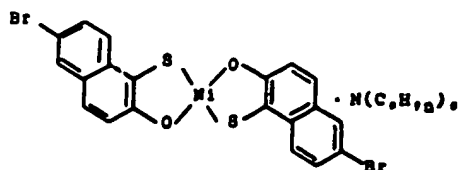
(三井東圧商品名、IRA-8)



(三井東圧商品名、IRA-14)

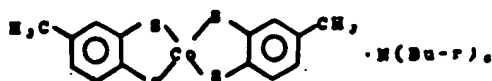


(三井東圧商品名、IRA-16)



(三井東圧商品名、IRA-17)

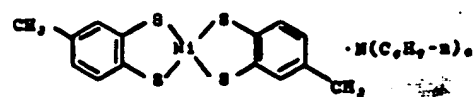
特開号61-49366(3)



(三井東圧商品名、IRA-12)



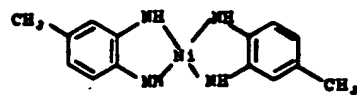
(三井東圧商品名、IRA-16)



(三井東圧商品名、IRA-25)



(三井東圧商品名、IRA-3)



(三井東圧商品名、IRA-3)

この発明の一実施例に用いられるシクロデkastリンとしては、α-, β-, γ-シクロデkastリンがあげられる。また、α-シクロデkastリンの-OHを-OCH₃に交代したもの(トリメチル-α-シクロデkastリン)も使用できる。なお、ジチオラト錯体、シクロデkastリンとも各原料には飽和まで溶かすことが望ましいが、包摂していないシクロデkastリンに対する包摂化合物の割合を増すためにはこの限りではない。

この発明におけるジチオラト錯体のみを溶かす溶媒としては、ジクロロエタン、クロロホルム、二硫化炭素などがあげられる。

この発明におけるシクロデkastリンのみを溶かす溶媒としては、水、グリセリンなどがあげられる。

この発明によるジチオラト錯体-シクロデkastリン包摂化合物の製造については未だ明らかではないが、いずれにせよシクロデkastリンの親水性孔の中にジチオラト錯体の一部が包摂され、油溶性であるSDMが水溶性になつているのであ

る。このものはジチオラト錯体の一部が、ジクロロダストリンにより保護されることにより、ラジカルの攻撃に耐性をもつものと考えられる。

次に、第1図面図にBDMのトルエン溶液に150mW/cm²の光強度の高圧水銀灯光を照射した時の光透過速度を示す。反応速度定数 $k=0.103$ 分⁻¹であつた。また、第1図面図にBDMと β -ジクロロダストリンの包埋化合物の水溶液に150mW/cm²の光強度の高圧水銀灯光を照射した時の光透過速度を示す。 $k=6.7 \times 10^{-2}$ 分⁻¹であつた。このように、包埋化合物の方が1.5倍も安定であつた。またBDMのジメチルスルホキシド溶液を70℃に暖めておき、過硫酸アンモニウムを加えると1分間で完全に退色するにもかかわらず、BDMと β -ジクロロダストリンの包埋化合物の水溶液に過硫酸アンモニウムを加えて30分間加熱しても、1100nmの吸収はわずかに0.5%程度減少するだけであつた。

〔発明の実施例〕

以下実施例及び参考例に基づいて本発明を説明す

る。

実施例1

10重量部の β -ジクロロダストリンを1cm ϕ ×10cmのカラムに詰め、0.1重量部のビス-(β , β -ジメトキシジチオペンシル)-白金を100重量部のジクロロエタンに溶かしたものを流す。減圧で液を完全に脱出させた後、 β -ジクロロダストリンを取り出し、真空ポンプで一昼夜乾燥させる。そのものを1000重量部の水に溶かし、10℃、5000X0で10分間通心して上ずみを取った。このものは1100nmの吸収度が0.31であつた。これに150mW/cm²の光を30分間照射した後の吸収度は0.17であつた。又、この溶液を0.1重量部の10%ポリビニルアルコール溶液を混合し、70mm ϕ のアルミシャーレに入れ、70℃で乾燥すると0.13mmの固体色素Qスイツチ膜ができる。これに加速劣化試験を行なうと保存寿命が室温で3.7年であると推定された。

実施例2

10重量部の β -ジクロロダストリンを1cm ϕ ×10cmのカラムに詰め、0.1重量部のBDMを100重量部のクロロホルムに溶かしたものを流す。減圧で液を完全に脱出させた後、 β -ジクロロダストリンを取り出し、真空ポンプで一昼夜乾燥させる。このものを1000重量部の水に溶かし、10℃、5000X0で10分間通心して上ずみを取った。このものは1100nmの吸収度が0.37であつた。

このものを1cmの石英セル中に入れ、第3図の構成のネオジムレーザ発振装置(図において、1は反射ミラー、2はフラッシュランプ、3はネオジム-YAG結晶、4はQスイツチ、5は半反射ミラー)に照射したところ、1万回の発振の後でも充分な発振があつた。

実施例3

1重量部の β -ジクロロダストリンを100重量部の水に溶かす。0.01重量部のビス-(ジチオリアセチル)-白金を10重量部のジクロロエタンに溶かす。両者をビーカー中でマグネチックス

ターフにより激しく攪拌しつつ、減圧することによつてジクロロエタンを蒸発させる。黒色の沈殿ができるからこれを濾過して集める。集めた沈殿を真空ポンプで一昼夜乾燥させる。このものを100重量部の水に溶かし、10℃、5000X0で10分間通心して上ずみをとった。このものは1100nmの吸収度が0.13であつた。これに150mW/cm²の光を30分間照射した後の吸収度は0.1であつた。

この溶液を0.1重量部の10%ポリビニルアルコール溶液を混合して70mm ϕ のアルミシャーレに入れ、70℃で乾燥すると0.13mmの固体色素Qスイツチ膜ができる。これを第3図の構成のネオジムレーザに照射したところ、充分な発振があつた。この固体Qスイツチの加速劣化試験によると保存寿命が室温で3.7年であると推定された。

実施例4

1重量部の β -ジクロロダストリンを100重量部の水に溶かす。0.01重量部のBDMを100

重量部のクロロホルムに溶かし、両者をビーカー中でマグネチカフラスターにより激しく攪拌しつつ、減圧することによつてクロロホルムを蒸発させる。黒色の沈殿ができるからこれを濾過して集める。集めた沈殿を真空ポンプで一昼夜乾燥させる。このものを100重量部の水に溶かし、10℃、3000×0で10分間遠心して上清をとつた。このものは1100nmの吸光度が0.36であつた。これを第3図の構成のネオジウムレーザに照射したところ、1万回の照射の後でも充分な発光があつた。

参考例1

0.0006重量部のBDMを100重量部のトルエンに溶かし、このものの1060nmにおける吸光度は0.31であつた。これを第3図のネオジウムレーザに照射し、発光させると3000回の照射でパルス出力が50%に低下した。又、このものに150mW/cm²の光を30分間照射すると、吸光度は0.03になつた。

参考例2

第1図はこの発明によるBDM- β -シクロデキストリン包接化合物及びBDMの光減色特性図、第3図はネオジウムレーザ発光装置の概略構成図である。

図中、1・・・反射ミラー、2・・・フラフシムランプ、3・・・ネオジウム-YAG結晶、4・・・Qスイッチ、5・・・半反射ミラー。

代理人 會 義 通 風



0.003重量部のBDMと10重量部のポリメタクリル酸 α -ブチルを100重量部のトルエンに溶かし、これを3mm厚のポリメタクリル酸メチルの板に最厚さ100nmにようにドクターブレードで塗布し、乾燥する。このものの1060nmの透過率は90%であつた。これを加速カソード試験したところ寿命で約0.1年の保存寿命であつた。

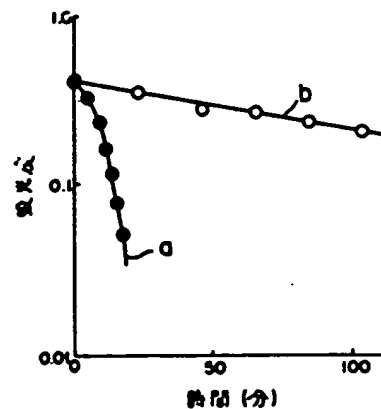
【発明の効果】

この発明によれば、ジテオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物をポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂と共に水に溶かし、乾燥することによつて光減色の少ない固体色素Qスイッチを得ることができる。

また、ジテオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物を光電変換に用いることもできる。さらに、紫外線カットフィルターとしてカメラ用光度計に使用することができ、また、農業用シートとしても好ましい結果を与える。

6. 図面の簡単な説明

第1図



第2図

